

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-010957 ✓

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

C08G 18/62

C08G 18/73

C09K 3/10

(21)Application number : 05-157015

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1993

(72)Inventor : MATSUNAGA TOSHIAKI

TAKEI KAZUO

TOBA KENICHI

IKEUCHI HIROYUKI

TAMURA FUMIHIDE

SHIMOMURA TADAO

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a low-cost elastic sealant which is excellent not only in weatherability and heat resistance but also in adhesion to a substrate or to a topcoating material and in stain resistance and has no surface tackiness.

CONSTITUTION: This curable compsn. contains a (meth)acrylic copolymer which has at least one hydroxyl group at each molecular terminal, is produced from a monomer mixture contg. a (meth)acrylic ester monomer, and has a number- average mol.wt. of 1,000-50,000 and a hydroxyl value of 10-400 and an isocyanate-terminated polyalkylene oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.09.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

| | |
|--|------------|
| [Patent number] | 2996426 |
| [Date of registration] | 29.10.1999 |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection] | 09-16704 |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] | 06.10.1997 |
| [Date of extinction of right] | |

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE

[JP,07-010957,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] In a hardenability constituent and a pan, especially in detail, this invention is excellent in thermal resistance, weatherability, endurance, resistance to contamination, adhesion with a base material, the paste of a coating, etc., and there is no surface tuck and it relates to a cheap elastic sealing compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] An elastic sealing compound is an indispensable ingredient in the industries, such as construction and engineering works, and the amount used is increasing every year.

[0003] As current and an elastic sealing compound, although various things, such as a silicon system, a denaturation silicon system, a polysulfide system, an acrylic urethane system, and a polyurethane system, are used, the trouble is held, respectively and the present condition is that there is still nothing that fulfills the demand physical properties as an elastic sealing compound.

[0004] For example, the lack of adhesion to a base material although a silicon system has the outstanding weatherability and thermal resistance, It has a big fault, like that finishing of a coating cannot be performed, and a price is high. A polysulfide system It has the fault of polluting yellowing and top coat. A polyurethane system It has a fault, like that weatherability is inferior and a tuck remains in a front face, and the acrylic urethane system has a fault, like a tuck remains in a front face, and the denaturation silicon system also has a fault, like that adhesion with a base material needs bad selection of top coat, and a tuck remains in a front face somewhat.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of such a situation, this invention makes it a technical problem to excel in the resistance to contamination which is excellent also in adhesion with a base material, and adhesion with top coat, and it not only excels in weatherability and thermal resistance, but does not have a surface tuck, and to offer a cheap elastic sealing compound.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the hardenability constituent concerning this invention has one or more hydroxyl groups at each end, and consists of monomers which contain an acrylic ester (meta) system monomer as indispensable, and it is characterized by number average molecular weight using as an indispensable component the polyalkylene oxide (c) which carried out isocyanate denaturation of the acrylic copolymer (b) and end 1000-50000, and whose hydroxyl value are 10-400 (meta).

[0007] Each end shows the thing of the initiation end (alpha end) said by the usual vinyl polymerization, and a halt end (omega end) here, and the side chain usually contained in a vinyl system monomer is not contained in this.

[0008] Below, the hardenability constituent concerning this invention is explained.

[0009] first, as an acrylic ester system monomer which is the indispensable component of the acrylic copolymer (b) concerning this invention (meta) (meta) Although there will be especially no limit

conventionally if it is a well-known (meta) acrylic ester system monomer. For example, an acrylic acid (meta); (meta) A methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), Butyl acrylate, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid (meta) aryl ester, such as acrylic-acid (meta) alkyl ester; (meta) acrylic-acid benzyls, such as acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid (meta) dodecyl, and acrylic-acid (meta) stearyl; (meta) Acrylic-acid 2-hydroxyethyl, (Meta) Acrylic-acid hydroxypropyl, metaglycidyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid (meta) substituent content alkyl ester, such as acrylic-acid 2-aminoethyl and gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane; (meta) Acrylic-acid methoxy ethyl, (Meta) Acrylic-acid (meta) derivatives, such as an ethyleneoxide addition product of an acrylic acid; (meta) Acrylic-acid perfluoro methyl, (Meta) Acrylic-acid perfluoro ethyl, acrylic-acid (meta) perfluoro propyl, (Meta) Acrylic-acid perfluoro butyl, acrylic-acid (meta) perfluoro octyl, (Meta) Acrylic-acid trifluoromethyl methyl, an acrylic-acid (meta) 2-trifluoro methylethyl, (Meta) Acrylic-acid JIPA fluoro methyl methyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro ethyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro methyl-2-perfluoro ethyl methyl, (Meta) Acrylic-acid TORIPA fluoro methyl methyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro ethyl-2-perfluoro butyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro hexyl ethyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro DESHIRU ethyl, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro hexadecyl ethyl and gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane silicon content (meta) acrylic ester system monomers are mentioned, and one sort of these may be used or may use two or more sorts together.

[0010] next, as a hydroxyl-group content polymerization nature monomer (a) concerning this invention. If it is a well-known hydroxyl-group content polymerization nature monomer, although there will be especially no limit conventionally. For example, acrylic-acid (meta) 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), Acrylic-acid 3-hydroxypropyl, the monochrome (meta) acrylic ester of a polyethylene glycol, (Meta) The monochrome (meta) acrylic ester of a polypropylene glycol, the poly caprolactone denaturation object of acrylic-acid (meta) 2-hydroxyethyl (trade name: plaque cel F series (Daicel Chemical Industries, Ltd. make)), (Meta) Allyl alcohol 4-hydroxy methyl styrene etc. may be mentioned, and only these one sort may be used, or two or more sorts may be used together.

[0011] Moreover, only an above-mentioned hydroxyl-group content polymerization nature monomer (a) and (meta) an above-mentioned acrylic ester system monomer may be used, and other than the above, this invention is conventionally available, even if it uses together a well-known vinyl system monomer. As conventionally well-known vinyl system monomers other than the above-mentioned hydroxyl-group content polymerization nature monomer (a) and (meta) an acrylic ester system monomer. Although not limited especially, for example The monoalkyl ester of a maleic anhydride, a maleic acid, and a maleic acid, and a dialkyl ester; fumaric acid, Monoalkyl ester and dialkyl ester of a fumaric acid; Styrene, Aromatic series vinyl system monomers, such as alpha methyl styrene, methyl styrene, chloro styrene, a styrene sulfonic acid, and its sodium salt; Perfluoro ethylene, Fluorine content vinyl system monomers, such as a perfluoro propylene and vinylidene fluoride; Vinyltrimetoxysilane, Trialkyl oxysilyl radical content vinyl system monomers, such as vinyltriethoxysilane; Maleimide, Methyl maleimide, ethylmaleimide, propyl maleimide, butylmaleimide, Octyl maleimide, dodecyl maleimide, stearyl maleimide, Maleimide derivatives, such as phenyl maleimide and cyclohexyl maleimide; Acrylonitrile, Nitrile group content vinyl system monomers, such as a methacrylonitrile; Acrylamide, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylamide; Vinyl acetate, Vinyl ester, such as propionic-acid vinyl, vinyl pivalate, benzoic-acid vinyl, and cinnamic acid vinyl; Ethylene, Alkenes, such as a propylene; diene; vinyl chlorides, such as a butadiene and an isoprene, a vinylidene chloride, an allyl chloride, etc. are mentioned, only one sort may be used for these or they may use two or more sorts together.

[0012] Especially if it is not 0, it will not be restricted, but in order to demonstrate enough the descriptions, such as merit of the weatherability which an acrylic (meta) polymer has, as for the content of the acrylic ester (meta) system monomer in the monomer which constitutes the acrylic copolymer (b) concerning this invention (meta), it is desirable that it is 30 % of the weight or more, and it is more desirable that it is 50 % of the weight or more.

[0013] Moreover, the content of the hydroxyl-group content polymerization nature monomer in the monomer which constitutes the acrylic copolymer (b) concerning this invention (meta) will not be

restricted especially if it is the range where the hydroxyl value of an acrylic (meta) copolymer (b) becomes 10-400.

[0014] Next, the hydroxyl value of the acrylic copolymer (b) concerning this invention (meta) must be within the limits of 10-400. A surface tack not only remains, but with [this hydroxyl group] ten [less than], the crosslinking density after hardening will run short and sufficient mechanical strength will not be obtained. Moreover, with [this hydroxyl value] 300 [or more], crosslinking density will be too high and sufficient elongation will not be acquired.

[0015] Next, the range of the number average molecular weight of the acrylic copolymer (b) concerning this invention (meta) must be 1000-50000. With [this number average molecular weight] 1000 [or less], molecular weight is too (meta) small, and it not only cannot demonstrate the good physical properties as an acrylic polymer enough, but since the distance between the points constructing a bridge after hardening is too short, sufficient elongation will not be acquired. With 50000 [or more], polymer viscosity becomes high too much and it becomes impossible moreover, to secure sufficient workability.

[0016] Next, although especially the process of the acrylic copolymer (b) concerning this invention (meta) is not restricted, it is desirable to compound by the manufacture approach as shown below.

[0017] (1) General formula (I)

HO-A-(S)_x-B-OH (I)

(-- A and B express a divalent organic radical among a formula, respectively, and x is the integer of 2-5.)
 -- under the existence of a compound (d) expressed In the approach of performing a radical polymerization initiator (f) for the polymerization of a vinyl system monomer (e) It is made to exist. the inside of the system of reaction -- a compound (d) -- under a reaction -- always -- more than 50 mol twice of a radical polymerization initiator (f) -- The manufacture approach of a polymer of having a hydroxyl group in the both ends characterized by performing said polymerization, without using substantially anythings other than a compound (d), a vinyl system monomer (e), and a radical polymerization initiator (f).

[0018] As a compound (d) in this manufacture approach Although especially limitation is not carried out, for example Hydroxymethyl disulfide, Hydroxymethyl trisulfide, hydroxymethyl tetrasulfide, 2-hydroxyethyl disulfide, 2-hydroxyethyl trisulfide, 2-hydroxyethyl tetrasulfide, 2-hydroxyethyl PENTA sulfide, 3-hydroxypropyl disulfide, 3-hydroxypropyl trisulfide, 3-hydroxypropyl tetrasulfide, 2-hydroxypropyl disulfide, 2-hydroxypropyl trisulfide, 2-hydroxypropyl tetrasulfide, 4-hydroxy butyl disulfide, 4-hydroxy butyl trisulfide, 4-hydroxy butyl tetrasulfide, 8-hydroxy octyl disulfide, Hydroxy ARUKIRUJI, such as 8-hydroxy octyl trisulfide and 8-hydroxy octyl tetrasulfide, Tori, a tetrapod or PENTA sulfides, and these ethyleneoxide addition products; 2 and 2'-dithio diglycolic acid, 2 and 2' Tori thiodiglycolic acid, 2, and 2'-tetra-thiodiglycolic acid, 3 and 3'-dithio dipropionic acid, 3, and 3'- Tori thiodipropionic acid, 3 and 3'-tetra-thiodipropionic acid, 3, and 3'-PENTA thiodipropionic acid, 4 and 4'-dithio -- a jib -- tongue acid, 4, and 4'-TORICHIO -- a jib -- tongue acid, 4, and 4'-tetra-thio -- a jib -- a tongue acid --

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-10957

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 片内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 G 18/62 | N E N | | | |
| 18/73 | N F G | | | |
| C 0 9 K 3/10 | | E | | |
| | | D | | |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 19 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-157015 | (71) 出願人 | 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)6月28日 | (72) 発明者 | 松永 俊明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 竹井 一男 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 烏羽 健一 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐候性、耐熱性に優れるだけでなく、基材との密着性、上塗り塗料との密着性にも優れ、また、表面タックのない耐汚染性に優れ、かつ安価な弾性シーリング材を提供する。

【構成】 各末端に1個以上の水酸基を有し、(メタ)アクリル酸エステル系単体を必須として含む単体より構成され、数平均分子量が1000～50000、水酸基量が10～400である(メタ)アクリル系共重合体(b)および末端をイソシアネート変性したポリアルキ

(2)

特開平7-10957

1

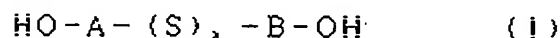
【特許請求の範囲】

【請求項1】 各末端に1個以上の水酸基を有し、(メタ)アクリル酸エステル系単量体を必須として含む単量体より構成され、数平均分子量が1000～5000、水酸基価が10～400である(メタ)アクリル系共重合体(b)および末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c)を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項2】 各末端に1個以上の水酸基を有し、(メタ)アクリル酸エステル系単量体を必須として含む単量体より構成され、数平均分子量が1000～5000、水酸基価が10～400である(メタ)アクリル系共重合体(b)、ポリアルキレンオキシド(w)および多官能イソシアネート化合物(x)を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項3】 (メタ)アクリル系共重合体(b)が、水酸基含有重合性単量体(a)を必須構成成分とすることを特徴とする請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (メタ)アクリル系共重合体(b)が、一般式(i)



(式中、AおよびBはそれぞれ2価の有機基を表し、xは2～5の整数である。)で表される化合物(d)の存在下で、ビニル系単量体(e)の重合をラジカル重合開始剤(f)を行う方法において、反応系内に、化合物(d)が反応中常にラジカル重合開始剤(f)の50モル倍以上存在するようにし、化合物(d)、ビニル系単量体(e)およびラジカル重合開始剤(f)以外のものを実質的に用いずに、前記重合を行うことを特徴とする両末端に水酸基を有する重合体の製造法により製造されたものであることを特徴とする請求項1～3記載の硬化性組成物。

【請求項5】 (メタ)アクリル系共重合体(b)が、ビニル系単量体(e)の重合を多官能アルコールを必須とするアルコール類(g)の存在下、過酸化水素を必須とする開始剤系(h)を用いて行う方法であって、反応系内に前記3者(e)、(g)、(h)以外の成分を実質的に含まないことを特徴とする重合体の製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項1～3記載の硬化性組成物。

2

ニル系単量体(e)の重合をアルコール類(i)の存在下、アゾ系開始剤を必須とする開始剤系(m)を用いて行う方法であって、さらに有機スルホン酸化合物(k)を用いるとともに、反応系内に前記4者(e)、

(i)、(m)、(k)以外の成分を実質的に含まないことを特徴とする重合体の製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項1～3記載の硬化性組成物。

【請求項8】 (メタ)アクリル系共重合体(b)が、ビニル系単量体(e)の重合を、過酸化水素(n)を用いて行う方法において、さらに過酸化水素分解促進剤(o)を用いるとともに、前記3者(e)、(n)、(o)以外の成分は実質的に用いないことを特徴とする重合体の製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項1～3記載の硬化性組成物。

【請求項9】 (メタ)アクリル系共重合体(b)が、ビニル系単量体(e)の重合を、過酸化水素(n)を用いて行う方法において、さらに両親媒性化合物(p)を用いるとともに、前記3者(e)、(n)、(p)以外の成分は実質的に用いないことを特徴とする重合体の製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項1～3記載の硬化性組成物。

【請求項10】 (メタ)アクリル系共重合体(b)が、ビニル系単量体(e)の重合を、過酸化水素(n)を用いて行う方法において、さらに過酸化水素分解促進剤(o)と両親媒性化合物(p)を用いるとともに、前記4者(e)、(n)、(o)、(p)以外の成分は実質的に用いないことを特徴とする重合体の製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項1～3記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、硬化性組成物、さらに詳しくは、特に耐熱性、耐候性、耐久性、耐汚染性、基材との密着性、塗料ののりなどに優れ、表面タックがなく、かつ安価な弾性シーリング材に関する。

【0002】

【従来の技術】 弾性シーリング材は、建築、土木などの業界において必須な材料であり、年々その使用量は増大している。

(3)

特開平7-10957

3

するなどの欠点を有しており、ポリウレタン系は、耐候性が劣る、表面にタックが残るなどの欠点を有しており、アクリルウレタン系は、表面にタックが残るなどの欠点を有しており、変性シリコン系も基材との密着性が悪い、上塗り塗料の選択を必要とする、表面にタックが多少残るなどの欠点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような事情に鑑み、この発明は、耐候性、耐熱性に優れるだけでなく、基材との密着性、上塗り塗料との密着性にも優れ、また、表面タックのない耐汚染性に優れ、かつ安価な弾性シーリング材を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、この発明にかかる硬化性組成物は各末端に1個以上の水酸基を有し、(メタ)アクリル酸エステル系単量体を必須として含む単量体より構成され、数平均分子量が1000~50000、水酸基価が10~400である(メタ)アクリル系共重合体(b)および末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c)を必須成分とすることを特徴とする。

【0007】ここで、各末端とは通常のビニル重合で言われる開始末端(α 末端)と停止末端(ω 末端)のことを示し、通常ビニル系単量体に含まれる側鎖はこれには含まれない。

【0008】以下では、この発明にかかる硬化性組成物について説明する。

【0009】まず、この発明にかかる(メタ)アクリル系共重合体(b)の必須成分である(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、従来公知の(メタ)アクリル酸エステル系単量体であれば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル類；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロ

4

ル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸トリパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシランケイ素含有(メタ)アクリル酸エステル系単量体類などが挙げられ、これらは、1種だけ用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0010】次に、この発明にかかる水酸基含有重合性単量体(a)としては、従来公知の水酸基含有重合性単量体であれば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル、ポリプロピレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのポリカプロラクトン変性物(商品名：ブラクセルFシリーズ(ダイセル化学工業(株)製))、(メタ)アリルアルコール4-ヒドロキシメチルスチレンなどが挙げられ、これらの1種だけを用いてもよいし、あるいは複数種を併用してもよい。

【0011】また、この発明では上記の水酸基含有重合性単量体(a)および(メタ)アクリル酸エステル系単量体のみを用いてもよいし、上記以外に、従来公知のビニル系単量体を併用してもかまわない。上記の水酸基含有重合性単量体(a)および(メタ)アクリル酸エステル系単量体以外の従来公知のビニル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩などの芳香族ビニル

(4)

特開平7-10957

5

クリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソブレンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライドなどが挙げられ、これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0012】この発明にかかる（メタ）アクリル系共重合体（b）を構成する単量体中の（メタ）アクリル酸エステル系単量体の含有率は、0でなければ特に制限されないが、（メタ）アクリル系ポリマーが有する耐候性のよさなどの特徴を十分発揮させるためには、30重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがより好ましい。

【0013】また、この発明にかかる（メタ）アクリル系共重合体（b）を構成する単量体中の水酸基含有重合性単量体の含有率は、（メタ）アクリル系共重合体

（b）の水酸基価が10～400となる範囲であれば特に制限されない。

【0014】次に、この発明にかかる（メタ）アクリル系共重合体（b）の水酸基価は10～400の範囲内でなければならない。この水酸基が10未満であれば、硬化後の架橋密度が不足し、表面タックが残るばかりでなく、十分な機械強度が得られなくなる。また、この水酸基価が300以上であれば、架橋密度が高すぎ十分な伸びが得られなくなる。

【0015】次に、この発明にかかる（メタ）アクリル系共重合体（b）の数平均分子量は1000～5000の範囲でなければならない。この数平均分子量が1000以下であれば、分子量が小さすぎ（メタ）アクリル系ポリマーとしての良好な物性を十分発揮できないだけでなく、硬化後の架橋点間距離が短すぎるため、十分な伸びが得られなくなる。また、5000以上であれば、ポリマー粘度が高くなりすぎ、十分な作業性が確保できなくなる。

【0016】次に、この発明にかかる（メタ）アクリル系共重合体（b）の製法は特に制限されないが、以下に示すような製造方法により合成することが好ましい。

【0017】（1）一般式（1）

5

【0018】この製造方法における化合物（d）としては、特に限定はされないが、たとえば、ヒドロキシメチルジスルフィド、ヒドロキシメチルトリスルフィド、ヒドロキシメチルテトラスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルトリスルフィド、2-ヒドロキシエチルテトラスルフィド、2-ヒドロキシエチルペンタスルフィド、3-ヒドロキシプロピルジスルフィド、3-ヒドロキシプロピルトリスルフィド、3-ヒドロキシプロピルテトラスルフィド、2-ヒドロキシプロピルジスルフィド、2-ヒドロキシプロピルトリスルフィド、2-ヒドロキシプロピルテトラスルフィド、4-ヒドロキシブチルジスルフィド、4-ヒドロキシブチルトリスルフィド、4-ヒドロキシブチルテトラスルフィド、8-ヒドロキシオクチルジスルフィド、8-ヒドロキシオクチルトリスルフィド、8-ヒドロキシオクチルテトラスルフィドなどのヒドロキシアルキルジ、トリ、テトラまたはペンタスルフィド類およびこれらのエチレンオキサイド付加物；2, 2'-ジチオジグリコール酸、2, 2'-トリチオジグリコール酸、2, 2'-テトラチオジグリコール酸、3, 3'-ジチオジプロピオン酸、3, 3'-トリチオジプロピオン酸、3, 3'-テトラチオジプロピオン酸、4, 4'-ジチオジブタン酸、4, 4'-トリチオジブタン酸、4, 4'-テトラチオジブタン酸、8, 8'-ジチオジオクタン酸、8, 8'-トリチオジオクタン酸、8, 8'-テトラチオジオクタン酸、2, 2'-ジチオジ安息香酸、2, 2'-トリチオジ安息香酸、2, 2'-テトラチオジ安息香酸、2, 2'-ジチオジニコチン酸、2, 2'-トリチオジニコチン酸、2, 2'-テトラチオジニコチン酸などのジ、トリまたはテトラスルフィドジカルボン酸類のジ（2-ヒドロキシエチル）エステル（エチレンオキサイド付加物）などが挙げられ、これらは、1種または2種以上の組合せで用いることができる。また、この製造方法に用いられるビニル系単量体（e）としては、（メタ）アクリル酸エステル系単量体を必須に含んでいれば特に限定はされないが、例えば、前記の水酸基含有重合性単量体（a）、（メタ）アクリル酸エステル系単量体およびそれ以外のビニル系単量体の例示がそのまま挙げられる。

7

ーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クミルパーオキシオクテート、コハク酸パーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサネート)、*m*-トルオイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシラウレート、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジイソブチルベンゼンヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物；2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチル

(5)

特開平7-10957

8

移動反応などの副反応を極力低下させるため、および各種モノマーへの溶解性や重合温度に対応できる種類の多さから考えて、ラジカル重合開始剤(f)としては、アゾ化合物が好ましい。

【0020】この発明の製造方法では、重合中反応容器内での化合物(d)とラジカル重合開始剤(f)とのモル比((d)/(f))は、常に50以上でなければならず、100以上であれば好ましい。

【0021】この発明の製造方法では、重合過程においては、化合物(d)、重合性単量体(e)およびラジカル重合開始剤(f)以外の成分は、実質的に用いてはいけない。具体的には、化合物(d)、重合性単量体(e)およびラジカル重合開始剤(f)以外の成分が、全体の10重量%以下程度でなければならない。なぜなら、重合過程において、化合物(d)、重合性単量体(e)およびラジカル重合開始剤(f)以外の成分(たとえば、溶剤)が全体の10重量%より多く存在すると、この成分への連鎖移動などの副反応が増加して、片末端もしくは両末端とも全く水酸基のついていないポリマーが副生し、その結果、末端水酸基数(Fn(OH))の値が低下するからである。

【0022】この発明の製造方法の重合過程においては、重合中反応容器内での化合物(d)とラジカル重合開始剤(f)とのモル比((d)/(f))は、常に50以上である限り、どのような重合方法を用いてもかまわない。例えば、化合物(d)、重合性単量体(e)およびラジカル重合開始剤(f)を一括に仕込んで重合を行ってもよいし、各成分を随時重合系へ供給しながら重合を行ってもよい。また、まず、重合容器に化合物(d)の必要量の少なくとも一部を予め仕込んでおき、そこへ重合性単量体(e)およびラジカル重合開始剤(f)を供給(フィード)するという方法で重合を行ってもよい。なお、この際には、ラジカル重合開始剤(f)を重合性単量体(e)の溶液として供給することが操作性から考えるとよいので、開始剤(f)としては、重合性単量体(e)に十分溶解する開始剤を用いることが好ましい。また、この際、化合物(d)中に、重合性単量体(e)とラジカル重合開始剤(f)を連続的に供給することとすれば、重合反応がより温和になり、制御が非常にやりやすくなる。しかし、化合物(d)中

9

る。室温～200℃程度であれば、全く問題はない。

【0025】(2) ビニル系単量体(e)の重合を多官能アルコールを必須とするアルコール類(g)の存在下、過酸化水素を必須とする開始剤系(h)を用いて行う方法であって、反応系内に前記3者(e)、(g)、(h)以外の成分を実質的に含まないことを特徴とする重合体の製造方法。

【0026】この製造方法における多官能アルコールを必須とするアルコール類(g)に用いられる多官能アルコールとしては、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物であれば、特に制限はないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどのアルキレングリコール、；ハイドロキノンジエチロールエーテル、；ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのエチレングリコール誘導体；ソルビトール誘導体；シクロヘキサジオール、キシリレンジオールなどの脂肪族多官能アルコール；グリセロールおよびモノアセチン、モノラウリン、モノオレイン、モノパルミチン、モノステアリンなどのグリセロールモノ脂肪酸エステルやグリセロールモノアリルエステル、チミルアルコール、グリセロールモノメチルエーテル、パチルアルコールなどのグリセロールモノエーテルといったグリセロール1置換誘導体；トリメチロールプロパンおよびその1置換誘導体；ペンタエリスリトールおよびペンタエリスリトール2オレイン酸エステル、ペンタエリスリトール2ステアリン酸エステルといったペンタエリスリトール2置換誘導体；ソルビタン脂肪酸エステル；エリスリトール、トレオース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、アロース、アルトース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、フルクトース、アピオース、ラムノース、ブシコース、ソルボース、タギトース、リブロース、キシルロースなどの単糖類やスクロース、マルトース、ラクトース、などの二糖類といっ

(5)

特開平7-10957

10

ホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸(ナトリウム)などの界面活性剤などを併用することができる。

【0028】(3) ビニル系単量体(e)の重合をアルコール類(i)の存在下、有機過酸化物を必須とする開始剤系(j)を用いて行う方法であって、さらに有機スルホン酸化合物(k)および/または無機酸(l)を用いるとともに、反応器内に前記5者(e)、(i)、(j)、(k)、(l)以外の成分を実質的に含まないことを特徴とする重合体の製造方法。

【0029】この製造方法におけるアルコール類(i)は、1分子中に水酸基を1個のみ有する単官能アルコールであってもよいし、1分子中に2個以上の水酸基を有する多官能アルコールであってもよい。また、多官能アルコールと単官能アルコールを併用してもよい。単官能アルコールとしては、特に限定はされないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、ペンチルアルコール、 C_{12} ～ C_{18} の高級アルコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、プロピオキシエタノール、エチレングリコールモノ酢酸エステル、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニチルアルコールなどの1種または2種以上の混合物が挙げらる。多官能アルコールとしては、特に限定はされないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどのアルキレングリコール、；ハイドロキノンジエチロールエーテル、；ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのエチレングリコール誘導体；ソルビトール誘導体；シクロヘキサジオール、キシリレンジオールなどの脂肪族多官能アルコール；グリセロールおよびモノアセチン、モノラウリン、モノオレイン、モノパルミチン、モノステアリンなどのグリセロールモノ脂肪酸エステルやグリセロールモノアリルエステル、チミルアルコール、グリセロールモノメチルエーテル、パチルアルコ

11

ビオース、ラムノース、ブシコース、ソルボース、タギトース、リブロース、キシロースなどの単糖類やスクロース、マルトース、ラクトース、などの二糖類といった糖類等が挙げられる。これらのアルコール類(i)は得ようとする(メタ)アクリル系共重合体(h)の使用目的に応じて適宜選択してよい。

【0030】また、上記アルコール類(i)の例示のなかでも、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトールおよびソルビトールの使用が好ましい。

【0031】アルコール類(i)の分子量は、特に限定されないが、300以下が好ましい。分子量300を超えると、アルコールの粘度が上がり、反応系へのアルコールの溶解性が低下したり、反応系の粘度が上がり、生成重合体の平均末端官能基数(Fn(OH))などの物性が低下したりするので、好ましくない。

【0032】アルコール類(i)は、炭素、水素および酸素のみを構成元素として含むものに限定されない。例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの窒素元素を含むものであってもよいし、メルカプトエタノール、2-ヒドロキシエチルシスルフィド、チオジエチレングリコールなどの硫黄元素を含むものであってもよいのである。

【0033】アルコール類(i)とビニル系単量体(e)との使用量の重量比〔アルコール類(i)：ビニル系単量体(e)〕は、好ましくは1：20～20：1であり、より好ましくは1：10～10：1である。また、アルコール類(i)は有機過酸化物を必須とする開始剤系(j)に対しては、2倍モル以上であることが好ましく、50モル倍以上であることがより好ましい。

【0034】この発明で使用される有機過酸化物を必須とする開始剤系(c)に用いられる有機過酸化物としては、特に制限はないが、たとえば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチル

(7)

特開平7-10957

12

トラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-1-ブチルパーオキシド、1-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(1-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキシド類、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、サクシニクアジドパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、m-トルイルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-1-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジ-アリルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、1-ブチルパーオキシアセテート、1-ブチルパーオキシイソブチレート、1-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、1-ブチルパーオキシラウレート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-1-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1-ブチルパーオキシマレイン酸、1-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート、1-ヘキシルパーオキシビバレート、1-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、1-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエートなどのパーオキシエステル類、アセチルシクロヘキシルスルフォニルパーオキシド、1-ブチルパーオキシアリルカー

13

還元反応を行う還元性化合物等が挙げられる。即ち、有機過酸化物を必須とする開始剤系（j）は、有機過酸化物単独であってもよいし、あるいは、有機過酸化物を必須成分とし、有機過酸化物分解触媒および還元性化合物からなる群の中から選ばれた重合を促進することのできる1種または2種以上の化合物を含む混合物であってもよいのである。

【0036】以下に、有機過酸化物と組み合わせることにより重合を促進することのできる化合物（y）を具体的に説明する。

【0037】化合物（y）の例である有機過酸化物分解触媒としては、特に限定されないが、たとえば、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化金属；酸化チタン、二酸化钛素などの金属酸化物；辛酸、酢酸、プロピオン酸、ラク酸、イソラク酸、安息香酸などのカルボン酸およびその金属塩とエステル；ピリジン、インドールとその誘導体、イミダゾールとその誘導体、カルバゾールとその誘導体などの複素環アミンなどが挙げられる。これらは、1種だけを用いても良いし、複数種を併用しても良い。

【0038】化合物（y）の例である、有機過酸化物と酸化還元反応を行う還元性化合物としては、特に限定されないが、たとえば、フェロセンなどの有機金属化合物；ナフテン酸鉄、ナフテン酸銅、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガンなどに例示される鉄、銅、ニッケル、コバルト、マンガンなどの金属イオンを発生できる無機金属化合物をはじめ、三フッ化ホウ素エーテル付加物、過マンガン酸カリウムなどの無機化合物；二酸化硫黄、亜硫酸塩、硫酸のモノまたは、ジアルキルエステル、硫酸のモノまたは、ジアルキルエステル、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、スルホキシ酸塩、ベンゼンスルフィン酸とその置換体、バタールエンスルフィン酸などの環状スルフィン酸の同族体などの硫黄含有化合物；オクチルメルカプタン、デシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、 α -メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオプロピオン酸、 α -チオプロピオン酸ソディウムスルホプロピルエステル、 α -チオプロピオン酸ソディウムスルホエチルエステルなどのメルカプト化合物；ヒドラジン、 β -ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシ

(8)

特開平7-10957

14

剤、過酸化水素等を例とする従来公知のラジカル開始剤のうちの1種または2種以上と併用することもできる。有機過酸化物を必須とする開始剤系（j）の使用量は、目的とする（メタ）アクリル共重合体（b）の分子量により自ずと決定するが、一般的には、ビニル系単量体（e）に対して0.1～20重量%であることが好ましい。

【0040】この製造方法で使用される有機スルホン酸化合物（k）としては、特に限定されないが、たとえば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、オクタンスルホン酸などの脂肪族スルホン酸；ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸などの芳香族スルホン酸；クロルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-4-スルホン酸、2-ナフチルアミン-6-スルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの核置換基を有する芳香族スルホン酸；（メタ）アクリル酸2-スルホエチル、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などに例示される重合性不飽和基を有するスルホン酸；脂環式スルホン酸などが挙げられる。これらは、1種だけを用いても良いし、複数種を併用しても良い。上記有機スルホン酸化合物（k）の中でも、特に、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等が好ましい。また、ドデシルベンゼンスルホン酸等のように界面活性も有する有機スルホン酸化合物は、特に有効である。

【0041】有機スルホン酸化合物（k）の好ましい使用量は、重合系全体に対して0.05～10重量%である。

【0042】この製造方法で使用される無機酸（l）としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、フッ化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、亜硫酸、次亜硫酸、過ヨウ素酸、硫酸、発煙硫酸、硝酸、発煙硝酸、マンガン酸、過マンガン酸、クロム酸、重クロム酸、その他各種固体酸等が挙げられ、これらの中の1種または2種以上の混合物で用いることができる。これらの中でも無機酸（l）としては、硫酸、塩酸等が好ましい。

【0043】無機酸（l）の好ましい使用量は、全成分量に対して0.05～10重量%である。

【0044】この製造方法では、反応中、反応系内に、

(9)

特開平7-10957

15

下であることが好ましく、最も好ましくは、(e)、(i)、(j)、(k)および/または(1)以外の成分を全く含まないことである。

【0046】ただし、上記4者(e)、(i)、

(j)、(k)および/または(1)以外の成分として界面活性剤(z)を反応器内の全成分量に対して10重量%未満の範囲で使用することは、得られる重合体Aへの水酸基の導入を向上することはあっても低下させることはない。差し支えない。

【0047】界面活性剤(z)としては、特に限定はされないが、たとえば、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化N-ラウリルピリジニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、臭化トリメチルフェニルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート、N-ベンジルピコリニウムクロライド、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、N-ラウリル-4-ピコリニウムクロライド、N-ラウリル-4-ピコリニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩；塩化テトラブチルホスホニウムなどのホスホニウム塩；ヨウ化トリメチルスルホニウムなどのスルホニウム塩；等のオニウム塩；または、ポリオキシエチレン-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体；ポリオキシエチレン硫酸エステルなどのポリオキシエチレン系界面活性剤；ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール；およびこれら高級アルコールの硫酸エステルとその硫酸エステルの金属塩；ラウリン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸とこれら高級脂肪酸の金属塩およびソルビタンエステル類などが挙げられる。これらは、1種だけを用いても良いし、複数種を併用しても良い。

【0048】界面活性剤(z)を用いる場合、その使用量は、反応器内の全成分量に対して10重量%未満、好ましくは0.1~5重量%である。界面活性剤(z)を反応器内の全成分量に対して10重量%以上用いると、

16

能であるが、オートクレーブや押し出し機中などで加圧下において行うことも可能である。

【0051】この発明の製造方法における重合温度についても、特に制限はなく、通常のラジカル重合が行われる、室温~200℃程度であれば、全く問題はない。

【0052】この発明の製造方法では、重合終了後、過剰なアルコール類(1)を除去する工程が必要となる場合がある。その際、用いたアルコール類(1)と生成した重合体Aとが相溶しうるものである場合には、釜もしくは2軸押し出し機などを用いて減圧脱揮することによりアルコール類(1)を除去することができる。アルコール類(1)と(メタ)アクリル系共重合体(b)とが相溶しないものである場合には、重合終了後の反応混合物をそのまま静置分離するか、あるいは、上記反応混合物に、(メタ)アクリル系共重合体(b)は溶解するがアルコール類(b)は溶解しない溶媒を添加して重合体層の粘度を低減してから静置分離することによって、大半のアルコール類(1)を除去した後、液-液抽出または減圧脱揮により残りのアルコール類(1)を除去することができる。

【0053】(4)ビニル系単量体(e)の重合をアルコール類(1)の存在下、アゾ系開始剤を必須とする開始剤系(m)を用いて行う方法であって、さらに有機スルホン酸化合物(k)を用いるとともに、反応系内に前記4者(e)、(1)、(m)、(k)以外の成分を實質的に含まないことを特徴とする重合体の製造方法。

【0054】この製造方法におけるアゾ系開始剤を必須とする開始剤系(m)に用いられるアゾ系開始剤としては、特に限定はされないが、例えば、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2,

(10)

特開平7-10957

17

始剤とその他の開始剤を併用したものでも良い。アゾ系開始剤と併用できるその他の開始剤としては、特に限定はされないが、例えば、過酸化水素等の従来公知のラジカル開始剤が挙げられる。

【0056】アゾ系開始剤を必須とする開始剤系(m)の使用量は、目的とする(メタ)アクリル系共重合体の分子量により自ずと決定されるが、一般的には、ビニル系単量体(e)に対して0.1~20重量%であることが好ましい。

【0057】この製造方法では、反応中、反応系内に、
10 ビニル系単量体(e)、アルコール類(i)、アゾ系開始剤を必須とする開始剤系(m)、有機スルホン酸化合物(k)以外のものを実質的に用いないようにする。

【0058】具体的には、ビニル系単量体(e)、アルコール類(i)、アゾ系開始剤を必須とする開始剤系(m)、有機スルホン酸化合物(k)以外の成分が全体の10重量%以下程度になるようにする。そして、

(e)、(i)、(m)、(k)以外の成分が5重量%以下であることが好ましく、最も好ましくは、(e)、
20 (i)、(m)、(k)以外の成分を全く含まないことである。

【0059】(5)ビニル系単量体(e)の重合を、過酸化水素(n)を用いて行う方法において、さらに過酸化水素分解促進剤(o)を用いるとともに、前記3者(e)、(n)、(o)以外の成分は実質的に用いないことを特徴とする重合体の製造方法。

【0060】この製造方法に用いられる過酸化水素(n)は、その工業的に入手可能な水溶液である過酸化水素水として使用することが可能である。過酸化水素(b)を過酸化水素として使用する場合、それに含まれる水の量は、全成分量に対して10重量%以下程度になるようにする。

【0061】過酸化水素(n)自身の使用量は、目的とする(メタ)アクリル系共重合体の分子量により自ずと決定されるが、一般的には、ビニル系単量体(e)に対して0.5~30重量%であることが好ましい。

【0062】この製造方法に用いられる過酸化水素分解促進剤(o)は、過酸化水素(n)を選択的に分解してOHラジカルの発生を効率良く促進し、これにより重合を促進することのできる化合物である。ただし、この過

18

【0063】この発明で使用できる過酸化水素分解促進剤(o)としては、特に限定はされないが、たとえば、以下に述べる、スルホン酸化合物、無機酸、オニウム塩および複素環アミン等が挙げられる。

【0064】スルホン酸化合物としては、特に限定はされないが、たとえば、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、クロルベンゼンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、1-ナフトール-4-スルホン-2-ナフチルアミン-6-スルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸等の芳香族スルホン酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロピルスルホン酸、オクタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸が好ましい。スルホン酸化合物の使用量により、得られる(メタ)アクリル系共重合体(h)の数平均分子量を変えることが可能である。

【0065】ただし、この発明の製造方法では、ベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、m-ベンゼンジスルホン酸カリウム、ジオクチルスルホンコハク酸ナトリウム等のような、スルホン酸化合物の金属塩は用いない。スルホン酸化合物の金属塩を用いた場合、平均末端水酸基数、および、後述の3官能イソシアネートによるゲル分率とともに低い重合体しか得られなくなるからである。

【0066】無機酸としては、特に限定はされないが、たとえば、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過ヨウ素酸、硫酸、発煙硫酸、亜硫酸、硝酸、発煙硝酸、マンガン酸、過マンガン酸、クロム酸、重クロム酸、その他各種固体酸、および、塩化水素、フッ化水素等の気体の酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸、硫酸が好ましい。ただし、無機酸を水溶液の形で使用する場合、付随する水が、全成分量に対して10重量%以下程度になるようにする。

【0067】オニウム塩としては、特に限定はされないが、たとえば、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化トリエチルベンジ

(11)

特開平7-10957

19

20

ウム、N-ラウリル-4-ピコリニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；塩化テトラブチルホスホニウム、臭化テトラブチルホスホニウム等のホスホニウム塩；ヨウ化トリメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム4弗化ホウ素塩、メチルジフェニルスルホニウム4弗化ホウ素塩等のスルホニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム硫酸水素塩、臭化テトラブチルホスホニウム、トリメチルスルホニウム4弗化ホウ素塩、メチルジフェニルスルホニウム4弗化ホウ素塩が好ましい。オニウム塩による過酸化水素の分解促進効果は、オニウム塩の対イオンにより変化し、特に、アンモニウム塩の硫酸水素塩、ホスホニウム塩の臭化物、スルホニウム塩の4弗化ホウ素塩は、非常に有効である。複素環アミンとしては、特に限定はされないが、たとえば、ピロール、インドール、カルバゾール、オキサゾール、チアゾール等のように窒素原子を1個含む5員環のピロール類；イミダゾール、ピラゾール等のように窒素原子を2個含む5員環のイミダゾール類；ピリジン、キノリン、イソキノリン等のように窒素原子を1個含む6員環のピリジン類；ニコチン、キニーネ等のアルカロイド類等が挙げられる。これらの中でも、ピリジン、インドール、カルバゾールが好ましい。

【0068】過酸化水素分解促進剤(o)は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。過酸化水素分解促進剤(o)の好ましい使用量は、全成分量に対して0.01~20.0重量%で、より好ましくは0.01~10.0重量%で、最も好ましくは0.01~5.0重量%である。その使用量が0.01重量%未満だと、分解促進剤としての効果が見られない。また、20.0重量%より多く使用しても、数平均分子量の大きな低下は見られず、しかも重合体が着色する。精製工程時、水による洗浄の際に分離しにくくなる、といった問題が生じる。

【0069】この発明の製造方法では、ビニル系単量体(e)、過酸化水素(n)、過酸化水素分解促進剤(o)以外のものを実質的に用いないようにする。

【0070】具体的には、ビニル系単量体(e)、過酸化水素(n)、過酸化水素分解促進剤(o)以外の成分(たとえば、水や溶剤等)の総量が全成分量に対して10重量%以下程度になるようにする。そして、(e)、

(e)の両方に対して親和性を有し、過酸化水素(n)(通常は水溶液として用いられる)とビニル系単量体(e)との接触面積を増やすことにより、重合を促進することのできる化合物である。

【0073】この両親媒性化合物(p)としては、特に限定はされないが、たとえば、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル等の鎖状エーテル類；メトキシエタノール、エトキシエタノール(エチルセロソルブとも言う)、ブトキシエタノール等のエチレングリコールモノエーテル類(セロソルブ類とも言う)；エチレングリコールジエチルエーテル等のエチレングリコールジエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これらの中でも、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等の各種エーテル類；エチルセロソルブ等のセロソルブ類等が好ましい。

【0074】両親媒性化合物(p)は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0075】両親媒性化合物(p)の好ましい使用量は、全成分量に対して0.1~10.0重量%で、より好ましくは1.0~5.0重量%である。

【0076】この発明の製造方法では、ビニル系単量体(e)、過酸化水素(n)、両親媒性化合物(p)以外のものを実質的に用いないようにする。

【0077】具体的には、ビニル系単量体(e)、過酸化水素(n)両親媒性化合物(p)以外の成分(たとえば、水や溶剤等)の総量が全成分量に対して10重量%以下程度になるようにする。そして、(e)、(n)、(p)以外の成分が5重量%以下であることが好ましく、最も好ましくは、(e)、(n)、(p)以外の成分を全く用いないことである。

【0078】(7)ビニル系単量体(e)の重合を、過酸化水素(n)を用いて行う方法において、さらに過酸化水素分解促進剤(o)と両親媒性化合物(p)を用いるとともに、前記4者(e)、(n)、(o)、(p)以外の成分は実質的に用いないことを特徴とする重合体

(12)

特開平7-10957

21

べて、生成する(メタ)アクリル系共重合体(b)の数平均分子量が低下するという効果が見られる。

【0081】この発明の製造方法では、ビニル系単量体(e)、過酸化水素(n)、過酸化水素分解促進剤(o)、両親媒性化合物(p)以外のものを実質的に用いないようにする。

【0082】具体的には、ビニル系単量体(e)、過酸化水素(n)、過酸化水素分解促進剤(o)、両親媒性化合物(p)以外の成分(たとえば、水や溶剤等)の総量が全成分量に対して10重量%以下程度になるようにする。そして、(e)、(n)、(o)、(p)以外の成分が5重量%以下であることが好ましく、最も好ましくは(e)、(n)、(o)、(p)以外の成分を全く用いないことである。

【0083】次に本発明に関するポリアルキレンオキシド(w)としては従来公知の末端水酸基のポリアルキレンオキシドであれば、特に制限はないが、例えば、2または3官能以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックポリマーなどが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物として使用することができる。

【0084】また、ポリアルキレンオキシド(w)とともに他のOH基を末端にもつ高分子化合物、例えばポリオレフィンポリオール、ポリブタジエンポリオール、B、F、グッドリッチ性のOH末端HTBN、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを使用することも可能である。

【0085】次に本発明に使用される多官能イソシアネート化合物(x)としては、従来公知の多官能イソシアネート化合物であれば特に制限はないが、例えば、トリレンジイソシアネート(「TDI」とも言う)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(「MDI」とも言う)、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；スミジュールN(住友バイエルウレタン社製)の加きビュ

22

の硬化性組成物のよりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、スミジュールN(住友バイエルウレタン社製)等の芳香環を有しないイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

【0086】次に本発明に関する末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c)は、上記のポリアルキレンオキシド(w)の末端水酸基に上記の多官能イソシアネート化合物(x)を反応させ、末端をイソシアネートに変性したものであれば特に限定はされず、1種のみを使用しても良いし、2種以上を併用することもできる。

【0087】また、上記のOH基を末端にもつ高分子化合物の末端をイソシアネート変性したポリマーを併用することもできる。

【0088】以上のように本発明に関する末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c)は、主として2官能以上のものであるが、本組成物の硬化を著しく阻害しない範囲において1官能の末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシドを使用することは自由である。耐水性、反応性、価格といった面から、上記の例示の中でも末端TDI変性したポリプロピレングリコール(2または3官能)を用いることが好ましい。

【0089】この発明の硬化性組成物に用いられる(メタ)アクリル系共重合体(b)と末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c)の配合割合は、特に制限はないが、(メタ)アクリル系共重合体(b)と末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c)との重量比((メタ)アクリル系共重合体(b)/末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c))が5/95~95/5であることが好ましく、10/90~90/10であることがより好ましい。

【0090】また、この発明の硬化性組成物には必要に応じて、充填材や(メタ)アクリル系共重合体(b)と末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c)との反応を促進するための触媒を配合することができ、さらに必要に応じて可塑剤、顔料、老化防止剤、防カビ剤、酸化防止剤、チキソトロップ剤などを添加す

(13)

特開平7-10957

23

合わせた樹脂分に対して、30～400重量%使用するのが好ましく、50～200重量%使用するのがより好ましい。

【0093】上記の充填材の使用割合が低すぎると、必要とする強度が得られ難く、また、使用割合が高すぎると、硬化物の伸びが低くなりすぎるので好ましくない。

【0094】次に、この発明で必要に応じて用いられる触媒としては、従来公知のウレタン反応の触媒であれば、特に制限はないが、例えば、ジブチルチンジラウレート、モノブチルチンオキシド、ジオクチルチンジラウレート、スタナスオクトエートなどの金属化合物；トリエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、トリエチルアミンなどのアミン化合物などが使用できる。この触媒の添加量は、特に制限されないが、(メタ)アクリル系共重合体(b)と末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c)を合わせた樹脂分に対して、0.01～5重量%使用することが好ましい。

【0095】また、この発明の硬化性組成物に、必要に応じて、シリコン系、変性シリコン系、ポリサルファイド系、アクリルウレタン系などの弾性シーリング剤を添加し併用することは自由である。

【0096】

【作用】この発明の硬化性組成物は、この発明で用いられる(メタ)アクリル系共重合体(b)は各末端に1個以上の水酸基を有し、末端をイソシアネート変性したポリアルキレンオキシド(c)と硬化した後、反応に関与せず表面にブリージングしてくるポリマーまたは架橋に関与しないポリマーの自由端がないため、十分な伸びを有し柔軟であるにもかかわらず、表面タックがない硬化物が得られる。

【0097】また、主鎖中にも水酸基含有重合性単量体由来の水酸基を有していることは、良好な伸びを示すことに寄与する。

【0098】さらに、この硬化物はポリアクリル系としての良好な耐候性、耐久性、耐熱性などを有しているだけでなく、ウレタン系としての基材に対する密着性の良さ、上塗り塗料ののりの良さなども有しており、弾性シーリング材として使用されれば、これまでの市販品では得られなかった特徴を遺憾なく発揮することができる。

24

ド(化合物(d))154部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら100℃に加熱した。そこへ、2、2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、これを「AIBN」と略す。)(ラジカル重合開始剤(f))1.64部をアクリル酸ブチル60.2部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル3.8部(ビニル系単量体(e))に溶解させたものを30分かけて滴下した。滴下中は重合温度を105±5℃に保持した。なお、滴下終了時のフラスコ中の化合物(d)と開始剤(f)のモル比(=(d)/(f))は、100であった。

【0101】滴下終了後、同温度でさらに30分撹拌を続けて重合を完了させ、重合体【1】の分散液を得た。この分散液の固形分濃度から計算した重合率は96%であった。

【0102】続いて、この分散液を分液ロートに移し、トルエン100部を添加しよく振り混ぜた後、しばらく静置し、2相分離した下層(2-ヒドロキシエチルジスルフィド)を除去した。その後、トルエン相をイオン交換水200部で3回洗浄を行った。そして、洗浄後のトルエン相に硫酸ナトリウム50部を添加し、トルエン相の脱水を行った後、エバポレーターでトルエン相のトルエンおよび残存モノマーを留去し、重合体【1】を精製した。

【0103】精製後の重合体【1】の数平均分子量(Mn)は、蒸気圧分子置測定装置(VPO)により測定した結果、2000であった。また、この重合体【1】の平均水酸基数(Fn(OH))は、JIS-K-1557に準じて求めたOH価84と上記の数平均分子量の値とを基に算出した結果、3.0(モル/ポリマー1モル)であった。

【0104】-参考例2-

(メタ)アクリル系共重合体(b)の製造例2)撹拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、アクリル酸2-エチルヘキシル129部、メタクリル酸メチル10部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル2部、エチレングリコール50部と60%過酸化水素水3.6部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に加熱し、同温度で10分間撹拌を続けて、重合を完了させ、重合体【2】の分散液を得た。ガスクロマトグラム

(14)

特開平7-10957

25

00であった。また、重合体〔2〕の平均水酸基数($F_n(OH)$)はJIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した結果、4.9(モル/重合体1モル)(OH価:18(mgKOH/g))であった。

【0107】-参考例3-

((メタ)アクリル系共重合体(b)の製造例3)攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを280部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル90部とブレンマーPE-350(日本油脂(株)製)5.6部にシクロヘキサノンパーオキサイド4.0部を溶かした混合液と、パラトルエンスルホン酸2.8部とエチレングリコール33部との混合液を同時に1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。ガスクロマトグラフィーによるビニル系単量体の残存率から重合率を求めたところ、92%であった。

【0108】続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用い、重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離して、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔3〕を得た。

【0109】精製後の重合体〔3〕の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定した結果、3500であった。また、重合体〔3〕の平均水酸基数($F_n(OH)$)は、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した結果、6.6(モル/重合体1モル)(OH価:106(mgKOH/g))であった。

【0110】-参考例4-

((メタ)アクリル系共重合体(b)の製造例4)攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにプロピレングリコール140部とエチレングリコールモノエチルエーテル20部を仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル240部とスチレン15部、ア

26

で、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔4〕を得た。

【0112】精製後の重合体〔4〕の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定した結果、32000であった。また、重合体〔4〕の平均水酸基数($F_n(OH)$)は、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した結果、89(モル/重合体1モル)(OH価:156(mgKOH/g))であった。

【0113】-参考例5-

((メタ)アクリル系共重合体(b)の製造例5)攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを70部、プロピレングリコール60部を仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、100℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル90部とブタクセルFA-5(ダイセル化学工業(株)製)12部に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.3部を溶かした混合液と、パラトルエンスルホン酸1.4部とエチレングリコール33部との混合液を同時に1時間かけて滴下した後、10分間100℃で攪拌を続け、重合を完了させた。ガスクロマトグラフィーによるビニル系単量体の残存率から重合率を求めたところ、93%であった。

【0114】続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用い、重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離して、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔5〕を得た。

【0115】精製後の重合体〔5〕の数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により測定した結果、12000であった。また、重合体〔5〕の平均水酸基数($F_n(OH)$)は、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した結果、4.9(モル/重合体1モル)(OH価:23(mgKOH/g))であった。

【0116】-参考例6-

(15)

特開平7-10957

27

【0117】続いて、トルエン／水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔6〕を得た。

【0118】精製後の重合体〔6〕の数平均分子量(M_n)は13000であった。また、重合体〔6〕の平均水酸基数($F_n(OH)$)は4.0(モル/重合体1モル)(OH価:17(mg KOH/g))であった。

【0119】-参考例7-

(メタ)アクリル系共重合体(h)の製造例7)攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸2-エチルヘキシル100部、アクリル酸エチル20部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル3部、ジオキサン5部と、60%過酸化水素水20部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加熱し、同温度で10分間攪拌を続けて、重合を完了させた。ガスクロマトグラムによるビニル系単量体の残存率から重合率を求めたところ、98%であった。

【0120】続いて、トルエン／水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔7〕を得た。

【0121】精製後の重合体〔7〕の数平均分子量(M_n)は5200であった。また、重合体〔7〕の平均水酸基数($F_n(OH)$)は3.2(モル/重合体1モル)(OH価:34(mg KOH/g))であった。

【0122】-参考例8-

(メタ)アクリル系共重合体(h)の製造例8)攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸ブチル100部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル4部、パラトルエンスルホン酸3部、ジオキサン5部と、60%過酸化水素水20部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加熱し、同温度で10分間攪拌を続けて、重合を完了させた。ガスクロマトグラムによるビニル系単量体の残存率から重合率を求めたところ、99%であった。

28

(側鎖のみに水酸基を有する共重合体の製造例)滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、トルエン100部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら100℃まで昇温し、アクリル酸ブチル93部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル7部に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル6.6部を溶解させたものを2時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、同温度で1時間攪拌を続けて、重合を完了させた。ガスクロマトグラムによるビニル系単量体の残存率から重合率を求めたところ、96%であった。

【0126】続いて、トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された比較重合体〔1〕を得た。

【0127】精製後の比較重合体〔1〕の数平均分子量(M_n)は5000であった。また、比較重合体〔1〕の平均水酸基数($F_n(OH)$)は3.0(モル/重合体1モル)(OH価:34(mg KOH/g))であった。

【0128】-比較参考例2-

(片末端および側鎖のみに水酸基を有する共重合体の製造例)滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、トルエン100部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら100℃まで昇温し、アクリル酸ブチル93部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル7部にメルカプトエタノール1.6部を溶解させたものおよび2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.6部をトルエン20部に溶解させたものを2時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、同温度で1時間攪拌を続けて、重合を完了させた。ガスクロマトグラムによるビニル系単量体の残存率から重合率を求めたところ、96%であった。

【0129】続いて、トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された比較重合体〔2〕を得た。

【0130】精製後の比較重合体〔2〕の数平均分子量(M_n)は4900であった。また、比較重合体〔1〕の平均水酸基数($F_n(OH)$)は3.8(モル/重合体1モル)(OH価:43(mg KOH/g))であった。

【0131】-実施例1~8-

(15)

特開平7-10957

29

30

としての特性評価を行った。その結果を表4に記す。

【0135】

【発明の効果】この発明の硬化性組成物より得られる硬化物は、十分な伸びを有し柔軟であるにもかかわらず、表面タックがないものであり、良好な耐候性、耐久性、耐熱性を有し、さらに基材に対する密着性の良さ、上塗*

*り塗料ののりの良さなども有しており弾性シーリング材として使用されれば、これまでの市販品では得られなかった特徴を遺憾なく発揮することができる。

【0136】

【表1】

表1

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------------------|---|-------------------------------|--|---|-------------------------------|---|---|---|
| (メタ) アクリル系重合体 (b) | 重合体 (1) 100部 | 重合体 (2) 100部 | 重合体 (3) 100部 | 重合体 (4) 100部 | 重合体 (5) 100部 | 重合体 (6) 100部 | 重合体 (7) 100部 | 重合体 (8) 100部 |
| イソシアネート変性ポリアルキレンオキシド (c) | アデカ® リエール G-1500 (旭電 工業 (株) 製) 1モ ルのトリ レンジイ ソシアネ ート3モ ル付加 物 101部 | | アデカ® リエール CH-252 1モルの キシレン ジイソ シアネ ート2モ ル付加 物 238部 | アデカ® リエール P-1000 1モルの トリレンジ イソシア ネート 2モル付 加物 205部 アデカ® リエール T-4000 1モルの トリレンジ イソシア ネート 3モル付 加物 42部 | | アデカ® リエール G-1500 1モルの トリレンジ イソシア ネート 3モル 付加物 21部 | アデカ® リエール T-4000 1モルの トリレンジ イソシア ネート 3モル 付加物 82部 | アデカ® リエール P-1000 1モルの トリレンジ イソシア ネート 2モル付 加物 87部 |
| ポリアルキレンオキシド (w) | — | アデカ® リエール CH-111 50部 | — | — | アデカ® リエール G-1500 20部 | — | — | — |

(17)

特開平7-10957

31

32

表1 (つづき)

| | | | | | | | | |
|-------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 多官能イソシアネート化合物 (x) | - | 202-HL-55E (日本 おがれ 工業 (株) 製) 50部 | - | - | 202-HL-55E 18部 | - | - | - |
| 充填材 | 炭酸カルシウム 400部 酸化タングステン 40部 | 炭酸カルシウム 150部 酸化タングステン 15部 | 炭酸カルシウム 400部 酸化タングステン 40部 | 炭酸カルシウム 350部 | 炭酸カルシウム 110部 酸化タングステン 10部 | 炭酸カルシウム 100部 酸化タングステン 10部 | 炭酸カルシウム 300部 酸化タングステン 30部 | 炭酸カルシウム |
| 触媒 | ジブチルチンガラート 0.2部 | ジブチルチンガラート 0.1部 | ジブチルチンガラート 0.5部 | トリブチルチン 0.3部 | トリブチルチン 0.8部 | ジブチルチンガラート 0.2部 | ジブチルチンガラート 0.2部 | ジブチルチンガラート 0.2部 |
| その他 | | ダイセル D3600 H (橋 本化成 (株) 製) 2.0部 | 2,6-ジブチル -p-クレゾール 4.0部 | ダイセル D3600 H 2.0部 2,6-ジブチル -p-クレゾール 4.0部 | | | ダイセル D3600 H 2.0部 | ダイセル D3600 H 2.0部 |

[0138]

【表3】

(18)

特開平7-10957

33

34

表2

| 実施例 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|-----|
| 標準養生後 (1) | 表面タック | なし | なし | なし | ほとんどなし | なし | なし | なし | なし |
| | 50%モジュラス (kg/cm ²) | 1.6 | 1.8 | 1.4 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1.5 | 1.3 |
| | 最大強度 (kg/cm ²) | 6.2 | 7.6 | 5.4 | 5.0 | 8.6 | 8.0 | 6.0 | 5.5 |
| | 最大伸び (%) | 620 | 480 | 720 | 750 | 450 | 460 | 580 | 620 |

(1) 標準養生条件: 室温×7日+50℃×7日

[0139]

* * [表4]

表3

| 比較例 | 1 | 2 |
|--------------------------|--|---|
| (メタ) アクリル系共重合体 | 比較重合体 (1) 100部 | 比較重合体 (2) 100部 |
| イソシアネート変性ポリアルキレンオキシド (c) | アデカポリエーテルT-4000 1モルのトリレンジイソシアネート3モル付加物 82部 | アデカポリエーテルT-4000 1モルのトリレンジイソシアネート3モル付加物 115部 |
| 充填剤 | 炭酸カルシウム 160部 酸化チタン 20部 | 炭酸カルシウム 200部 酸化チタン 20部 |
| 触媒 | ジブチルチンジラウレート 0.5部 | ジブチルチンジラウレート 0.5部 |
| その他 | デフボロン3600N | デフボロン3600N |

(19)

特開平7-10957

36

35

表4

| 比較例 | | 1 | 2 |
|-----------|-----------------------------------|------|------|
| (1) 標準養生後 | 表面タック | あり | あり |
| | 50%モジュラス (kg/cm ²) | 1. 1 | 1. 5 |
| | 最大強度 (kg/cm ²) | 5. 2 | 6. 6 |
| | 最大伸び (%) | 680 | 580 |

10

(1) 標準養生条件: 室温×7日+50℃×7日 20

フロンページの続き

(72)発明者 池内 博之
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(72)発明者 田村 文秀
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(72)発明者 下村 忘生
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内